

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C09K 3/18, C03C 17/42, C04B 41/85, 41/89</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/39239</b>
		<b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 6. Juli 2000 (06.07.00)	
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/10111		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
<b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. Dezember 1999 (20.12.99)			
<b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 60 139.5      24. Dezember 1998 (24.12.98)      DE			
<b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).			
<b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> REIHS, Karsten [DE/DE]; Suevenstrasse 9, D-50679 Köln (DE). DUFF, Daniel-Gordon [GB/DE]; Alte Landstrasse 140, D-51373 Leverkusen (DE). KÖHLER, Burkhard [DE/DE]; Wiesdorfer Platz 10, D-51373 Leverkusen (DE).			
<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).			
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING AN ULTRAPHOBIC SURFACE BASED ON NICKEL HYDROXIDE, ULTRAPHOBIC SURFACE AND THE USE THEREOF			
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ULTRAPHOBEN OBERFLÄCHE AUF DER BASIS VON NICKEL-HYDROXID, ULTRAPHOBE OBERFLÄCHE UND IHRE VERWENDUNG			
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a method for producing a surface having ultraphobic properties. According to the inventive method, a surface is coated with Ni(OH)<sub>2</sub> particles, is optionally coated with a bonding agent and is subsequently provided with a hydrophobic and/or oleophobic coating.</p>			
<b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften beschrieben, bei dem eine Oberfläche mit Ni(OH)<sub>2</sub>-Partikeln beschichtet, gegebenenfalls mit einem Haftvermittler überzogen und anschließend mit einem hydrophoben und/oder oleophoben Überzug versehen wird.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss den PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung einer ultraphoben Oberfläche auf der Basis von Nickelhydroxid, ultraphobe Oberfläche und ihre Verwendung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, bei dem eine im wesentlichen glatte Substratoberfläche mit  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikeln eines Partikeldurchmessers  $d_{50}$  von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  beschichtet wird, die  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel fest mit der Substratoberfläche verbunden werden, die  
10 Oberfläche dann gegebenenfalls mit einem Haftvermittler überzogen und anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird. Die Erfindung betrifft auch eine ultraphobe Oberfläche und deren Verwendung.

Ultraphobe Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß der Kontaktwinkel eines Tropfens einer Flüssigkeit, in der Regel Wasser, der auf der Oberfläche liegt, deutlich mehr als  $90^\circ$  beträgt und daß der Abrollwinkel  $10^\circ$  nicht überschreitet.  
15 Ultraphobe Oberflächen mit einem Randwinkel  $> 150^\circ$  und dem o.g. Abrollwinkel haben einen sehr hohen technischen Nutzen, weil sie z.B. mit Wasser aber auch mit Öl nicht benetzbar sind, Schmutzpartikel an diesen Oberflächen nur sehr schlecht anhaften und diese Oberflächen selbstreinigend sind. Unter Selbstreinigung wird hier  
20 die Fähigkeit der Oberfläche verstanden, der Oberfläche anhaftende Schmutz- oder Staubpartikel leicht an Flüssigkeiten abzugeben, die die Oberfläche überströmen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, solche ultraphoben Oberflächen zur Verfügung zu stellen. So wird in der EP 476 510 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer  
25 ultraphoben Oberfläche offenbart, bei dem ein Metalloxidfilm auf eine Glasfläche aufgebracht und dann unter Verwendung eines Ar-Plasmas geätzt wird. Die mit diesem Verfahren hergestellten Oberflächen haben jedoch den Nachteil, daß der

Es werden auch in der EP 476 510 A1 mehrere Verfahren zur Herstellung von ultraphoben Oberflächen gelehrt, bei denen Zinkoxid Mikronadeln mit einem Bindemittel

auf eine Oberfläche gebracht werden und anschließend auf unterschiedliche Art (z.B. durch Plasmabehandlung) teilweise freigelegt werden. Die so strukturierte Oberfläche wird anschließend mit einem wasserabweisenden Mittel beschichtet. Auf diese Weise strukturierte Oberflächen weisen jedoch ebenfalls nur Kontaktwinkel um bis  
5 150° auf.

Es stellt sich deshalb die Aufgabe, ultraphobe Oberflächen und ein Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, die einen Kontaktwinkel  $\geq 150^\circ$ , sowie bevorzugt einen Abrollwinkel  $\leq 10^\circ$  aufweisen.

10 Als Abrollwinkel wird hier der Neigungswinkel einer grundsätzlich planaren aber strukturierten Oberfläche gegen die Horizontale verstanden, bei dem ein stehender Wassertropfen des Volumens 10  $\mu\text{l}$  aufgrund der Schwerkraft bewegt wird, wenn die Oberfläche geneigt wird.

15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften gelöst, dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen glatte Substratoberfläche mit  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikeln eines Partikeldurchmessers  $d_{50}$  von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  beschichtet wird, die  
20  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel fest mit der Substratoberfläche verbunden werden, die Oberfläche dann gegebenenfalls mit einem Haftvermittler überzogen und anschließend mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen wird.

25 Eine Oberfläche, die mit den  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikeln beschichtet wird, kann jede beliebige Oberfläche, aus jedem beliebigen Material sein. Vorzugsweise handelt es sich jedoch um Metalloberflächen.

Beschichten im Sinne der Erfindung bedeutet, daß die  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel fest mit der zu beschichtenden Oberfläche verbunden werden. Zur Beschichtung der Oberfläche  
30 mit den  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikeln kann deshalb jedes dem Fachmann geläufiges Verfahren eingesetzt werden. Vorzugsweise werden die  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel jedoch auf die zu be-

schichtende Oberfläche geklebt oder mechanisch auf die Oberfläche aufgetragen und dann mittels Elektrolyse an der Oberfläche fixiert.

5 Vorteilhafterweise sind die  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel sphärisch und weisen vorzugsweise eine Klopfdichte von 0,8 bis 4 g/cm<sup>3</sup> mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von 1,5 bis 8 µm.

10 Ebenfalls bevorzugt haben die  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel eine spezifische BET-Oberfläche > 80 m<sup>2</sup>/g. Die BET-Oberfläche wird nach der N<sub>2</sub>-Einpunkt-Methode gemessen.

Die sphärischen  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel werden vorzugsweise gemäß dem in der EP-A-0 599 136 beschriebenen Verfahren hergestellt. Diese Patentanmeldung wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt somit als Teil der Offenbarung.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Oberfläche mit 5 bis 100 g  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikel pro m<sup>2</sup> beschichtet.

20 Nach dem die Oberfläche mit  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Partikeln beschichtet worden ist, wird sie mit einem hydrophoben oder insbesondere oleophoben Überzug versehen.

Ein hydrophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf Wasser von größer als 90° zeigt.

25 Ein oleophobes Material im Sinne der Erfindung ist ein Material, das auf einer ebenen nicht strukturierten Oberfläche einen Randwinkel bezogen auf langkettige n-Alkane, wie n-Decan von größer als 90° zeigt.

Die Oberflächenmodifizierungsmittel sind insbesondere einer anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionischen, grenzflächenaktiven Verbindung auf.

Als Phobierungshilfsmittel sind grenzflächenaktive Verbindungen mit beliebiger Molmasse anzusehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich bevorzugt um kationische, anionische, amphotere oder nicht-ionische grenzflächenaktive Verbindungen, wie sie z.B. im Verzeichnis „Surfactants Europa, A Dictionary of Surface Active Agents available in Europe, Edited by Gordon L. Hollis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995 aufgeführt werden.

Als anionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinate, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate, Taurate und Lingnische Verbindungen.

Als kationische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise quarternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole zu nennen.

Amphotere Phobierungshilfsmittel sind zum Beispiel Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazole.

Nichtionische Phobierungshilfsmittel sind beispielsweise: Alkoxylate, Alkyloamide, Ester, Aminoxide und Alkypolyglykoside. Weiterhin kommen in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Arylalkylphenolen, wie Styrol-Phenol-Kondensate, Carbonsäureamiden und Harzsäuren.

Besonders bevorzugt sind Phobierungshilfsmittel bei denen 1 bis 100 %, besonders bevorzugt 60 bis 95 % der Wasserstoffatome durch Fluoratome substituiert sind. Beispielhaft seien perfluoriertes Alkylsulfat, perfluorierte Alkylsulfonate, perfluorierte Alkylphosphonate, perfluorierte Alkylphosphinate und perfluorierte Carbonsäuren genannt.

- Bevorzugt werden als polymere Phobierungshilfsmittel zur hydrophoben Beschichtung oder als polymeres hydrophobes Material für die Oberfläche Verbindungen mit einer Molmasse  $M_w > 500$  bis 1.000.000, bevorzugt 1.000 bis 500.000 und besonders bevorzugt 1500 bis 20.000 eingesetzt. Diese polymeren Phobierungshilfsmittel können nichtionische, anionische, kationische oder amphotere Verbindungen sein. Ferner können diese polymeren Phobierungshilfsmittel Homo- und Copolymerisate, Ppropf- und Ppropfcopolymerisate sowie statistische Blockpolymere sein.
- 10 Besonders bevorzugte polymere Phobierungshilfsmittel sind solche vom Typ AB-, BAB- und ABC-Blockpolymere. In den AB- oder BAB-Blockpolymeren ist das A-Segment ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer, und der B-Block ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz davon.
- 15 Besonders bevorzugt sind auch anionische, polymere Phobierungshilfsmittel, insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd und Alkylnaphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren, Kondensationsprodukte aus gegebenenfalls substituiertem Phenol mit Formaldehyd und Natriumbisulfit.
- 20 Weiterhin bevorzugt sind Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerungen von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure und Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.
- 25 In einer anderen bevorzugten Ausführung ist das Phobierungshilfsmittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Weiterhin besonders bevorzugt sind C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylenoxiden mit verschiedenen C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden.

Die sulfatierten alkokylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali- oder Aminsalze, vorzugsweise als Diethylaminsalz vor.

5 Um die Haftung des hydrophoben oder oleophoben Überzugs auf der beschichteten Oberfläche zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, die Oberfläche zunächst einmal mit einer Haftvermittlerschicht zu beschichten. Zwischen der Oberfläche und dem hydrophoben oder oleophoben Überzug wird deshalb gegebenenfalls eine Haftvermittlerschicht aufgebracht. Als Haftvermittler kommt prinzipiell jede dem Fachmann  
10 geläufige Substanz in Frage, die die Bindung zwischen der Oberfläche und dem jeweiligen hydrophoben oder oleophoben Überzug erhöht. Bevorzugte Haftvermittler, z.B. für Thiole als hydrophober Überzug, sind Edelmetallschichten z.B. aus Au, Pt oder Ag oder solche aus GaAs, insbesondere aus Gold. Die Schichtdicke der Haftvermittlerschicht beträgt bevorzugt von 10 bis 100 nm.

15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ultraphobe Oberflächen hergestellt werden, bei denen der Kontaktwinkel eines Tropfens, der auf der Oberfläche liegt,  $\geq 160^\circ$  beträgt. Gegenstand der Erfindung sind deshalb auch die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen ultraphoben Oberflächen.

20 Diese ultraphoben Oberflächen haben unter anderem den Vorteil, daß sie selbstreinigend sind, wobei die Selbstreinigung dadurch erfolgen kann, daß die Oberfläche von Zeit zu Zeit Regen oder bewegtem Wasser ausgesetzt wird. Durch die ultraphobe Oberfläche rollen die Wassertropfen auf der Oberfläche ab und Schmutzpartikel, die auf der Oberfläche nur sehr schlecht haften, lagern sich an der Oberfläche der abrollenden Topfen ab und werden somit von der ultraphoben Oberfläche entfernt.  
25 Diese Selbstreinigung wirkt nicht nur bei Kontakt mit Wasser sondern auch mit Öl.

Für die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Oberfläche gibt es eine Vielzahl von technischen Verwendungsmöglichkeiten. Beansprucht werden deshalb  
30 auch die folgenden Anwendungen der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen:



Mit der durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche können Schiffsrümpfe beschichtet werden, um deren Reibungswiderstand zu reduzieren.

5

Des weiteren kann man Sanitäranlagen, insbesondere Toilettenschüsseln mit der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche versehen, um deren Verschmutzungsanfälligkeit zu reduzieren.

10

Dadurch, daß Wasser nicht auf der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberfläche anhaftet, eignet sie sich als Rostschutzmittel für unedele Metalle beliebiger Art.

15

Eine weitere Anwendung der ultraphoben Oberfläche ist die Beschichtung von Oberflächen, auf denen kein Wasser anhaften soll, um Vereisung zu vermeiden. Beispielsweise seien hier die Oberflächen von Wärmetauschern z.B. in Kühlschränken oder die Oberflächen von Flugzeugen genannt.

20

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Oberflächen eignen sich außerdem zur Anbringung an Hausfassaden, Dächern, Denkmälern, um diese selbstreinigend zu machen.

25

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten ultraphoben Oberflächen eignen sich auch insbesondere zur Beschichtung von Formkörpern die lichtdurchlässig sind. Insbesondere handelt es sich dabei um lichtdurchlässige Verglasungen von Gebäuden, Fahrzeugen, Sonnenkollektoren. Dafür wird eine dünne Schicht der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche auf den Formkörper aufgedampft.

erfindungsgemäße ultraphobe Oberfläche.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.

- 5     Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern, keramischem Baumaterial, z.B. für Sanitäranlagen, Haushaltsgeräte.
- 10    Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen ultraphoben Oberfläche als rostschützende Beschichtung von Metallgegenständen.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert, die jedoch den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht einschränken.

## Beispiele

### Beispiel 1

5 Ein Nickelblech (10×10 mm<sup>2</sup>, 0,3 mm dick) wurde mit Azeton entfettet und mit ca. 40%iger HNO<sub>3</sub> unter gelindem Erwärmen bis zur ersten NO<sub>x</sub>-Bildung angeätzt, gut gespült und 5 min in einer Watt's Lösung (300 g/l NiSO<sub>4</sub> × 6H<sub>2</sub>O, 35g/l NiCl<sub>2</sub> × 6 H<sub>2</sub>O, 40 g/l H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, mit ca. 40 ml 5 Gew.-%iger NH<sub>4</sub>OH Lösung auf pH 5,8 einstellen) mit 45 mA bei Raumtemperatur mit einer Pt-Gegenelektrode vernickelt.

10

Nach dem Abspülen wurde das so vorbereitete Nickelblech in ein Zentrifugenröhrchen auf ein Teflon-Stäbchen mit 10 mm Durchmesser und 55 mm Länge eingesetzt.

15

80 mg (± 3 mg) sphärisches Ni(OH)<sub>2</sub> mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 2,0 µm und einer BET-Oberfläche von 88 m<sup>2</sup>/g, das gemäß dem in der EP-A- 599 136 beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist, wurde in ein Becherglas eingewogen, mit 10 ml Watt's-Lösung (pH 5,8) versetzt, ca. 10 Sekunden im Ultraschallbad deagglomeriert und ca. 20 Sekunden mit einem Magnetrührer bei 300 U/min aufgerührt. Wichtig ist, daß sich bei dieser Aufschlämmung keine Klümpchen bilden. Von dieser Aufschlämmung wurde so viel in das Zentrifugenröhrchen gegeben, daß ca. 20 mm Flüssigkeit über dem Ni-Blech stehen. Anschließend wurde 5 Minuten bei 1000 U/min zentrifugiert. Nach der Entnahme des Blechs aus der Zentrifuge wurde die Ni(OH)<sub>2</sub>-Schicht direkt im Zentrifugenröhrchen mittels eines Teflonaufsatzes mit

20

25 Pt-Elektrode mit Nickel am Nickelsubstrat fixiert und kontaktiert (2 min, 45 mA). Schließlich wurde das Nickel-Blech mit destilliertem Wasser und in Ethanol gut abgespült und an Luft getrocknet.

30

haltvermittelt, durch Zerstäubung beschichtet. Diese Beschichtung entspricht dem Verfahren, das auch für die Präparation in der Elektronenmikroskopie üblich und bei

Klaus Wetzig, Dietrich Schulze, „In situ Scanning Electron Microscopy in Material Research“, Seite 36-40, Akademie Verlag, Berlin 1995 beschrieben ist. Diese Literaturstelle wird hiermit als Referenz eingeführt und ist somit Teil der Offenbarung.

5

Schließlich wurde die Goldschicht der Probe 24 Stunden mit einigen Tropfen einer Lösung von n-Perfluoroktanthiol in  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol (1 g/l) bei Raumtemperatur in einem geschlossenen Gefäß beschichtet, anschließend mit  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluortoluol gespült und getrocknet.

10

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $162^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $< 3^\circ$  rollt ein Wassertropfen ab.

### Beispiel 2

15

Das Ni-Blech wurde wie in Beispiel 1 mit sphärischem  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  beschichtet. Danach wurde das so behandelte Ni-Blech 5 Stunden lang in eine 1 Gew.-%ige Lösung aus FT 248 (Perfluorooctadecansulfonat, ein Produkt der Bayer AG) in Wasser getaucht. Anschließend mit Wasser gespült und bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.

20

Die Oberfläche weist für Wasser einen statischen Randwinkel von  $162^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $< 3^\circ$  rollt ein Wassertropfen ab.

### Beispiel 3

25

In einer 50 ml-Glasflasche wurde 0,2g  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  eingewogen, mit einer 0,5 Gew.-%igen Polymerlösung aus Poly(methylmethacrylat-co-perfluorooctadecylmethacrylat) ( $-\text{[CH}_2\text{-C(COOCH}_3\text{)CH}_3\text{]}_n\text{-co-[CH}_2\text{-C(COOC}_{18}\text{F}_{37}\text{)CH}_3\text{]}_m$ ;  $n/m=10$ , 50 Gew.-%ige Lösung in Butanon) in Methylenchlorid auf 10g aufgefüllt und im Ultraschallbad eine Minute beschallt. Nach 10-minütigem Rühren mit einem Magnetrührer bei 300 U/min wurde mittels einer Pipette ca. 1g der Suspension auf einem

30

Glasobjektträger 76x26 mm<sup>2</sup>, 1 mm dick, der mit Azeton gereinigt worden war, aufgebracht. Nachdem das Lösmittel verdampft war, wurde der beschichtete Objektträger 2 Tage bei 160°C in einem Heizschrank getempert.

- 5 Die Oberfläche weist einen statischen Randwinkel von  $\geq 158^\circ$  auf. Bei einer Neigung der Oberfläche um  $< 3^\circ$  rollt ein Wassertropfen mit einem Volumen von 10 µl ab.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberfläche mit ultraphoben Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß eine im wesentlichen glatte Substratoberfläche mit  $\text{Ni(OH)}_2$ -Partikeln eines Partikeldurchmessers  $d_{50}$  von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$  beschichtet wird, die  $\text{Ni(OH)}_2$ -Partikel fest mit der Substratoberfläche verbunden werden und die Oberfläche anschließend mit einem hydrophoben oder oleophoben Überzug versehen wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\text{Ni(OH)}_2$ -Partikel sphärisches  $\text{Ni(OH)}_2$  sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel eine Klopfdichte von 0,8 bis 4  $\text{g/cm}^3$  mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50}$  von 1,5 bis 8  $\mu\text{m}$  aufweisen.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\text{Ni(OH)}_2$ -Partikel eine spezifische BET-Oberfläche  $>80 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 100 g  $\text{Ni(OH)}_2$ -Partikel pro  $\text{m}^2$  auf der zu beschichtenden Substratoberfläche fixiert werden.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  $\text{Ni(OH)}_2$ -Partikel durch Kleben oder mittels Elektrolyse fest mit der Substratoberfläche verbunden werden.
7. Ultraphobe Oberfläche erhalten durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

8. Werkstoff oder Baustoff aufweisend eine ultraphobe Oberfläche gemäß Anspruch 7.
- 5 9. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 zur reibungsvermindernden Auskleidung von Fahrzeugkarosserien, Flugzeug- oder Schiffsrümpfen.
- 10 10. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als selbstreinigende Beschichtung oder Beplankung von Bauten, Dächern, Fenstern und keramischem Baumaterial.
11. Verwendung der ultraphoben Oberfläche gemäß Anspruch 7 als rost-schützende Beschichtung von Metallgegenständen.



-



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/10111

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K3/18 C03C17/42 C04B41/85 C04B41/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C04B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 525 425 A (CHURCH PETER K) 25 June 1985 (1985-06-25) claim 1	1-11
A	EP 0 599 136 A (STARCK H C GMBH CO KG) 1 June 1994 (1994-06-01) cited in the application the whole document	1-11
A	EP 0 476 510 A (NISSAN MOTOR) 25 March 1992 (1992-03-25) cited in the application the whole document	1-11

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

3 April 2000

18/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040; Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. nal Application No

PCT/EP 99/10111

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 20,  15 November 1993 (1993-11-15)  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 207083,  IWAKI, TSUTOMU ET AL: "Sealed alkaline  battery and its conversion"  XP002134677  abstract  &amp; JP 05 198302 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND  CO LTD, JAPAN) 6 August 1993 (1993-08-06)</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter: nal Application No

PCT/EP 99/10111

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4525425	A	25-06-1985	AU 546963 B	26-09-1985
			AU 8354782 A	18-11-1982
			BE 893080 A	30-08-1982
			CA 1183310 A	05-03-1985
			CA 1201257 C	04-03-1986
			DE 3217481 A	18-11-1982
			FR 2505345 A	12-11-1982
			GB 2098089 A, B	17-11-1982
			IT 1157935 B	18-02-1987
			JP 57192470 A	26-11-1982
			NL 8201912 A	01-12-1982
			ZA 8203072 A	30-03-1983
EP 0599136	A	01-06-1994	DE 4239295 A	26-05-1994
			CA 2103480 A	24-05-1994
			DE 59307330 D	16-10-1997
			ES 2106251 T	01-11-1997
			FI 935133 A	24-05-1994
			JP 7300317 A	14-11-1995
			NO 934057 A	24-05-1994
			US 5391265 A	21-02-1995
EP 0476510	A	25-03-1992	JP 4124047 A	24-04-1992
JP 5198302	A	06-08-1993	NONE	



1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10111

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC 7 C09K3/18 C03C17/42 C04B41/85 C04B41/89

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC 7 C09K C04B C03C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 525 425 A (CHURCH PETER K) 25 Juni 1985 (25.06.85) anspruch 1	1-11
A	EP 0 599 136 A (STARCK H C GMBH CO KG) 1 Juni 1994 (01.06.94) zitiert im application das ganze dokument	1-11
A	EP 0 476 510 A (NISSAN MOTOR) 25 März 1992 (25.03.92) zitiert im application das ganze dokument	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* Etwas Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschließens des internationalen Berichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Bevollmächtigter Bediensteter

Telefax:

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10111

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 20, 15 November 1993 (15.11.93) Columbus , Ohio, US; Zusammenfassung no. 207083, XIWAKI, TSUTOMU ET AL: «Sealed alkaline Battery and its conversion» XP002134677 Zusammenfassung &amp; jp 05 198302 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD, JAPAN) 6 August 1993 (06.08.93)</p> <p>-----</p>	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10111

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4525425 A	25-06-1985	AU 546963 B	26-09-1985
		AU 8354782 A	18-11-1982
		BE 893080 A	30-08-1982
		CA 1183310 A	05-03-1985
		CA 1201257 C	04-03-1986
		DE 3217481 A	18-11-1982
		FR 2505345 A	12-11-1982
		GB 2098089 A,B	17-11-1982
		IT 1157935 B	18-02-1987
		JP 57192470 A	26-11-1982
		NL 8201912 A	01-12-1982
		ZA 8203072 A	30-03-1983
EP 0599136 A	01-06-1994	DE 4239295 A	26-05-1994
		CA 2103480 A	24-05-1994
		DE 59307330 D	16-10-1997
		ES 2106251 T	01-11-1997
		FI 935133 A	24-05-1994
		JP 7300317 A	14-11-1995
		NO 934057 A	24-05-1994
		US 5391265 A	21-02-1995
EP 0476510 A	25-03-1992	JP 4124047 A	24-04-1992
JP 5198302 A	06-08-1993	Keiner	



100

1